

PCT/JP03/08309 23,07,03



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年 7月

出 Application Number:

人

特願2002-191722

[ST. 10/C]:

[JP2002-191722]

出 願 Applicant(s):

日立金属株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 9 B

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



【書類名】

特許願

【整理番号】

YK01B10

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C22C 38/00

F16J 9/00

【発明者】

【住所又は居所】

島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社

冶金研究所内

【氏名】

久保田 邦親

【発明者】

【住所又は居所】

島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社

安来工場内

【氏名】

舛形 芳樹

【発明者】

【住所又は居所】

島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社

安来工場内

【氏名】

三奈木 義博

【特許出願人】

【識別番号】

000005083

【氏名又は名称】

日立金属株式会社

【代表者】

本多 義弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

010375

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 自己潤滑性を有する摺動部品用材料およびピストンリング用線 材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、 $C:0.4\sim1.5\%$ 未満、 $Si:0.1\sim3.0\%$ 、 $Mn:0.1\sim3.0\%$ 、 $Cr:0\sim0.5\%$ 、 $Ni:0.05\sim3.0\%$ 、 $Al:0.3\sim2.0\%$ 、 $(Mo+W+V):0.3\sim20\%$ 、 $Cu:0.05\sim3.0\%$ を含む鋼からなり、組織面に観察される黒鉛の平均粒径が 20μ m以下であることを特徴とする自己潤滑性を有する摺動部品用材料。

【請求項2】 組織面に観察される黒鉛の占める面積率が0.03%以上かつ、平均粒径が20μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の自己潤滑性を有する摺動部品用材料。

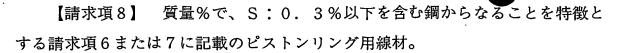
【請求項3】 質量%で、S:0.3%以下を含む鋼からなることを特徴とする請求項1または2に記載の自己潤滑性を有する摺動部品用材料。

【請求項4】 質量%で、Ca:0.01%以下を含む鋼からなることを特徴とする請求項3に記載の自己潤滑性を有する摺動部品用材料。

【請求項5】 窒化処理を行なって使用することを特徴とする請求項1ない し4のいずれかに記載の自己潤滑性を有する摺動部品用材料。

【請求項6】 質量%で、 $C:0.4\sim1.5\%$ 未満、 $Si:0.1\sim3.0\%$ 、 $Mn:0.1\sim3.0\%$ 、 $Cr:0\sim0.5\%$ 、 $Ni:0.05\sim3.0\%$ 、 $A1:0.3\sim2.0\%$ 、 $(Mo+W+V):0.3\sim20\%$ 、 $Cu:0.05\sim3.0\%$ を含む鋼からなり、組織面に観察される黒鉛の平均粒径が 20μ m以下であるピストンリング用線材であって、ピストンリングとした時の外周面と並行な組織面で観察されるサルファイド系介在物の分布状態が、それぞれのサルファイド系介在物の最大径上を通る直線同志のなす並行度にて30度以内であることを特徴とするピストンリング用線材。

【請求項 7】 組織面に観察される黒鉛の占める面積率が 0.03%以上かつ、平均粒径が 20 μ m以下であることを特徴とする請求項 6 に記載のピストンリング用線材。



【請求項9】 質量%で、Ca:0.01%以下を含む鋼からなることを特徴とする請求項8に記載のピストンリング用線材。

【請求項10】 窒化処理を行なって使用することを特徴とする請求項6ないし9のいずれかに記載のピストンリング用線材。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車エンジン等の内燃機関に装着されるピストンリング、シリンダライナー、そしてベーン等といった摺動部品に用いられる材料に属する。

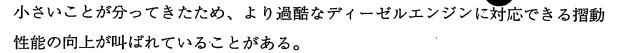
[0002]

【従来の技術】

従来、シリンダライナーやベーン等といった摺動部品には、その耐摩耗性に優れた材料が供される。その中でも、内燃機関、特に自動車エンジンに使用されるピストンリングは、従来の鋳鉄製から鋼線をリング状に加工して用いられる、いわゆるスチールピストンリングへと移行が進んでいる。つまり、所定の組成を有するインゴットに鍛造・熱間圧延といった熱間加工を施して得られた素線を、更に引き抜き等によってピストンリングの小口断面形状に見合った鋼線材とし、硬さ調整、そして決まった曲率のリング状に曲げ加工することで一般的に製造されるピストンリングである。

[0003]

これについては、現在、燃焼室側からトップリング、セカンドリング、オイルリングの3本が一つのピストンに装着されるのが一般的であるが、国内では、過酷部位にあたるトップリングとオイルリングはスチール化による高機能化が浸透してきている。これらの背景には、近年、電気自動車等のポスト内燃機関の研究成果が具体的に眼に見えるようになってきたことで、内燃機関側でも更なる改良に対する努力が高まってきていることや、軽油の品質を向上させ排ガスフィルタを高性能化すればガソリン車よりも内筒圧の高いディーゼル車の方が環境負荷が



[0004]

また、最近では、エンジン内部現象にもメスが入れられ、斎藤らの研究(「過酷運転条件下のディーゼルエンジンの摩耗に関する研究」日本機械学会九州支部 平成11年度研究発表講演会(1999))によると、現状では、3本のリング の中でも鋳鉄製であるセカンドリングの摩耗が最も激しいことを指摘している。

[0005]

スチール化への移行の更なる理由は、エンジンの環境性能向上に対応するためのリング構造の薄厚化により摩擦力損失を低減させると、それに伴なって機械的強度の向上の必要性がでてくること、あるいは、耐摩耗性向上が背景にある。更には、リング製造工程の技術移転、拡張の容易性、そして表面処理の点でも鋳鉄で主流のCrメッキの環境規制が厳しくなってきているため、有害性の少ない窒化処理を行なう必要性からスチール化が加速していることも理由として挙げられる。

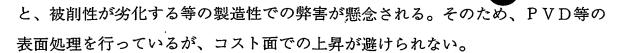
[0006]

【発明が解決しようとする課題】

スチールピストンリングは、鋳鉄製リングよりも圧倒的に機械的性質や耐摩耗性に優れてはいるものの、耐焼付き性に劣るために、特にセカンドリングでスチール化が進まない理由の一つになっている。この課題に対しスチールピストンリングでは特開平10-030726号にも示されているように、シリンダライナーとの接触面に窒化処理等の表面処理を駆使して対応を進めている状況である。しかし、表面処理コストや、ピストンとの接触面で発生するA1凝着の防止の点で改善の余地が残る。

[0007]

また、表面処理なしで解決しようという試みもあり、特公昭58-04654 2号等は、性能/コストの面で優れる鋼中のCr系炭化物を増やす成分設計として、主に10%以上のCr添加領域を提案する。しかし、炭化物の増量化によって耐摩耗性は飛躍的に向上するものの、耐焼付き性の向上効果は僅少であること



[0008]

本発明は、上記の課題に鑑み、耐焼付き性を向上し、窒化処理を併用することで優れた耐摩耗性をも具備した摺動部品用材料、そしてそのピストンリングに適用することで摺動特性に加えて製造性にも優れたピストンリング用線材を提供することを目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、各種適用される摺動部品、特にはピストンリングに代表されるような流体潤滑下での摺動環境に曝される摺動部品について、その摺動挙動を詳細に亘って調査、検討した。その結果、耐焼付き性の向上に最適な組織形態を突きとめ、加えて、その組織の達成に有効な成分組成をも見いだすことで、本発明に至った。

[0010]

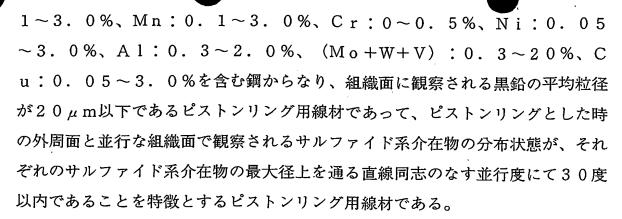
すなわち、本発明は、質量%で、C:0.4~1.5%未満、Si:0.1~3.0%、Mn:0.1~3.0%、Cr:0~0.5%、Ni:0.05~3.0%、Al:0.3~2.0%、(Mo+W+V):0.3~20%、Cu:0.05~3.0%を含む鋼からなり、組織面に観察される黒鉛の平均粒径が20μm以下であることを特徴とする摺動部品用材料である。好ましくは、組織面に観察される黒鉛の占める面積率が0.03%以上かつ、平均粒径が20μm以下であることを特徴とする摺動部品用材料である。

. [0011]

上記に加えて、質量%で、S:0.3%以下を含む鋼、更にはCa:0.01%以下を含む鋼からなる摺動部品用材料としてもよく、窒化処理を行なって使用することが好ましい。

[0012]

そして、本発明の摺動部品用材料の技術を用いることで、その好ましい用途とする手段である。すなわち、質量%で、C:0.4~1.5%未満、Si:0.



[0013]

そして、好ましくは、組織面に観察される黒鉛の占める面積率が 0.03%以上かつ、平均粒径が 20 μ m以下であることを特徴とするピストンリング用線材であって、これらに加えて、質量%で、S:0.3%以下を含む鋼、更にはCa:0.01%以下を含む鋼からなるピストンリング用線材としてもよく、窒化処理を行なって使用することが好ましい。

[0014]

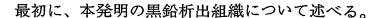
【発明の実施の形態】

本発明の特徴は、ピストンリングに代表される摺動部品について、その耐焼付き性の向上に最適な手段として、微細かつ適度の黒鉛が析出した組織とすることこそ重要であることを見いだしたところにある。すなわち、ピストンリング/シリンダ間の摩擦挙動の特異性をも十分に考慮して、それを補う形で耐久性能を向上させるのが狙いであり、非表面処理材あるいは、表面処理コストの面では有利な窒化処理材であっても、従来の技術ではそれぞれ不十分であったその耐焼付き性について、十分な効果が達成されるものである。

[0015]

そして、本発明の黒鉛析出組織について、その工業上の実施手段として成立させるためにも、十分に迅速な黒鉛の微細析出が可能であり、加工性や被削性の向上にも効果のある成分組成を突きとめたところ、加えて、SとCaの複合添加をも併用することでこれら効果の更なる向上が達成できたところにも、大きな特徴を有するものである。

[0016]



摺動部品において、その通常過酷に摩擦する機械要素間には油、水等の流体膜が絶えず形成される流体潤滑設計がなされることが主流である。この流体膜形成は飛行機のように相対運動をする流体に浮力が発生することを利用しており、流体の粘度、相対速度が高くなると摺動部品間に介在する流体膜が厚くなるため、これが機械要素を摩擦から保護する。

[0017]

しかし、内燃機関で言えば、その現在のほとんどのエンジンが往復運動方式であることから、上下死点近傍ではピストンリング/シリンダ間では相対速度がゼロとなり、流体膜も破れ、摩耗、焼付きが発生し、内燃機関の正常な運転を妨げる。更には、オイルが燃焼室に入り込むのを防止する、いわゆる油掻きの作用を高めることがピストンリングの性能向上の目標として挙げられていることから、上記した流体膜の維持はますます困難な状況になっている。

[0018]

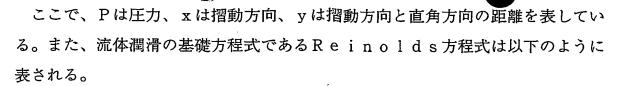
それであっても、このような摺動運動には様々な流体潤滑モードが働いているのであって、本発明者らはそれらモードを見直し、活用することで、課題の解消を試みた。すなわち、流体潤滑モードには(1)くさび作用、(2)伸縮作用、(3)スクイズ作用の3つが存在し、(3)のスクイズ作用には、相対速度がゼロとなっても作用する働きがある。これについて説明すると、例えば板状の固体が流体を介在させながら基板上を滑っているとする。この場合、基板と対抗する板の面に発生する圧力分布は板のエッジ部で圧力が0となる境界条件があり、潤滑を維持するため、すなわち正の圧力分布が発生するためには、圧力分布は上に凸の関数とならなければならず、以下の条件で記述できる。

[0019]

【数1】

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} P + \frac{\partial^2}{\partial y^2} P < 0 \tag{1}$$

[0020]



[0021]

【数2】

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho h^3}{12\eta} \frac{\partial P}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\rho h^3}{12\eta} \frac{\partial P}{\partial y} \right) = \frac{u}{2} \frac{\partial (\rho h)}{\partial x} + \frac{\rho h}{2} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial (\rho h)}{\partial t}$$
 (2)

[0022]

ここで、 ρ は流体の密度、h が流体膜の厚み、 η は粘性係数、t は時間、u は相対速度を表している。よって、(1)、(2)式より、流体膜に正の圧力が発生する必要条件は以下のようになる。

[0023]

【数3】

$$\frac{u}{2}\frac{\partial(\rho h)}{\partial x} + \frac{\rho h}{2}\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} < 0 \tag{3}$$

[0024]

(3)式には3つの項が発生しているが、第1、第2項は相対速度 u を含み、 先述したくさび作用、伸縮作用に相当する。そして、u を含まない第3項こそが 、ピストンリング/シリンダ間で相対速度がゼロとなっても機能する可能性が残 されている、スクイズ作用を示す項である。

[0025]

この第3項が負になることがどのような物理的意味を持つかを説明すると、それは流体の密度が一定であれば、流体膜の膜厚が時間的に急に減少することで、結果、流体膜に正圧が発生するという意味である。現実的にこのような現象を起こそうとすれば、基板を滑る板に垂直荷重を急激に与え、流体膜を搾り出す必要がある。その結果、流体膜は搾り出されてゆくが、同時に高い正圧が発生し、なかなか固体同士の接触には至らない、すなわち、スクイズ作用が期待できるので

ある。

[0026]

ここで、この効果を増幅させるには、その摺動する表面に多数の穴状構造を形成することでいっそう高まることを、本発明者らは知見した。すなわち、摺動面に微細かつ多数の空孔を設ければ、相対速度がゼロにある、流体膜の破れた状態からであっても、次の時間経過には空孔中の流体が瞬時に流体の枯渇面に搾り出され、その移動した流体の大きな膜厚減少によるスクイズ作用を得ることができるのである。これにより、上記往復運動の上下死点近傍での焼付きを抑制できるのである。

[0027]

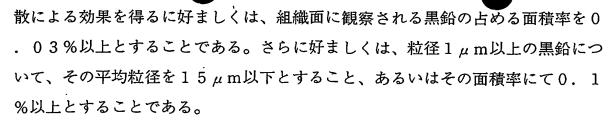
本発明の黒鉛析出組織はこの作用・効果にも注目して決定されたものである。すなわち、本発明の黒鉛組織は、まずその自体が潤滑相として作用するのであるが、加えて同時に重要とするのが、その脱落した時の空孔として油膜保持性を向上させる上記のスクイズ作用である。このスクイズ作用は、圧力変動に対して油膜が安定して形成され、形状としては表面に穴を配置することでその効果が高まることは上記の通りである。この効果を得るに黒鉛析出こそ有効であって、圧力変動が大きな、ピストンリング、シリンダライナー、バルブリフタのシム面などの、すべり軸受のような連続的な流体潤滑膜形成が困難な摺動部にも効果を発揮するものである。

[0028]

また、本発明の黒鉛析出組織は、そのピストンリングに適用した場合の、最近問題となってきたアルミニウム製ピストンとの凝着摩耗を防止することにも効果を発揮する。すなわち、アルミニウムは炭素に対しほとんど固溶限を持たないため、凝着反応が抑制されるのである。

[0029]

以上、本発明の摺動部品用材料は、その組織面に黒鉛を分散させるものであるが、ここでその観察される黒鉛の平均粒径は 20μ m以下にすることが重要である。これは、平均粒径が 20μ mを超えると、その摺動中に黒鉛周辺部が破損し、この破片が摺動面内に入り込む懸念があるからである。なお、本発明の黒鉛分



[0030]

空孔の形成による潤滑効果は、上記の作用によって流体膜の減少を招き、いずれは効果を失うため、主流の流体潤滑設計としてはあまり扱われなかった。しかし、特に内燃機関といった連続的な流体潤滑膜の形成が困難な往復運動にあってこそ本発明の手段が有効であり、例えば相対速度がゼロ近くになり流体膜が破断する上下死点近傍が一時的な状態であり、すぐに潤滑油の潤沢な環境に移行してゆくピストンリング/シリンダ間のような、非定常的な摩擦挙動を起こす環境の場合、黒鉛析出は威力を発揮する。

[0031]

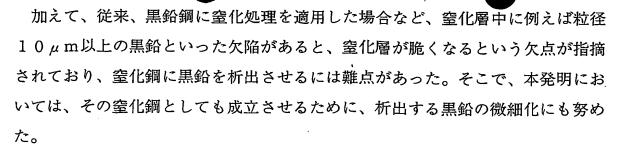
ピストンリング、シリンダライナーに代表される、構造上一時的に流体膜の破断が生じる条件下でこそ、流体膜の維持が可能な潤滑設計を行なうことは重要である。それであっても、エンジンの回転数や摺動部品の構造がかわると、固体接触の可能性が高まるのであって、これら非定常的な摺動部品には固体潤滑作用のある材料を適用することでより広範囲な摺動条件に対応可能となる。

[0032]

次に、本発明の摺動部品を構成する鋼の成分組成について説明する。

黒鉛鋼自体については、古くから報告あり、これらは主にSi、Ni を添加した合金とするものであるが、600 C以上の温度保持を行なうような黒鉛析出処理に数十時間以上を要するものであった。そこで、本発明では、その数時間レベルでの黒鉛析出を完了させるため、Ni の上に適量のAl を添加したところに特徴を有する。更に、Al は窒化硬化能を有する元素でもあるため、窒化硬化鋼の合金設計上、好都合である。なお、同じく窒化硬化元素として使用されているC rであるが、本発明の根幹技術となる黒鉛形成を阻害するため、その使用を極力避けるものである。よって、本発明の採用するAl は重要な含有元素である。

[0033]



[0034]

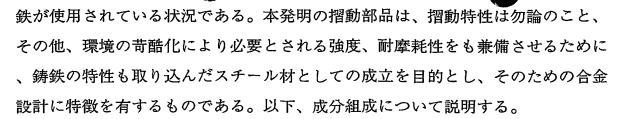
この析出黒鉛の微細化に関しては、(1)加工歪みによる微細化、(2) A 1 2 O 3 等介在物の添加、(3) B N 等を析出核とする、3 つの方法が挙げられる。しかし、(1)はプロセス上の制約があり、(2)は分散化の製法に難がある、そして、(3)は微量成分を制御することで達成される効果であるため、高 C 鋼においては製法に難がある。これらに関しては、例えば特開平11-246940号にはTi Cを分散させる方法が、岩本隆ら「鉄と鋼 Vol. 84(1998) p. 57」にはB Nを核に黒鉛析出を行なう方法が示されているが、これらは1000℃以上の拡散速度が高い高温で第2相が析出するので、微細均一性を保つことが難しく、成分偏析の激しい高合金への適用が困難である。

[0035]

そこで、本発明者らは、この黒鉛の微細化を達成するべく種々検討した結果、 組織中のCu-Al金属析出相が有効に作用することを見いだした。これは前述 した、第2相を析出黒鉛の核として作用させる現象であるが、このCu-Al相 は800℃以下という低温で析出するため、微細な黒鉛組織が安定かつ迅速に形 成できる。本発明においては、具体的には脆化現象が起こらないレベルでのCu の添加を行なうことにより、強度劣化が少なくかつ潤滑相として作用する黒鉛組 織を形成することができる。

[0036]

黒鉛の分散による潤滑技術については、従来、鋳鉄の分野にて多く提案されているが、各分野の摺動部品についてその使用環境が年々苛酷化しているため、鋳鉄から鋼の表面処理材へと変更が進んでいる。しかし、それであっても、例えば内燃機関のシリンダブロックの場合、そのほとんどはアルミ化されているもののシリンダライナー部内壁は、今でも前述した効果を狙った、黒鉛を晶出させた鋳



[0037]

Cは一部が基地中に固溶して強度を付与し、一部は炭化物、後の残部は黒鉛を 形成して耐摩耗性と耐焼付き性を高める重要な元素である。このためには少なく とも 0.4%が必要である。しかしながら、1.5%以上になると融点が低下し 、インゴットを 1200%で数十時間加熱するような、凝固偏析解消のため の拡散焼鈍処理による組織の均一化が困難になる。よって、C は $0.4\sim1.5$ %未満とする。好ましくは、 $0.5\sim1.3\%$ 未満である。

[0038]

Si は通常脱酸剤として添加されるが、ここでは黒鉛析出の促進元素として添加しており、0.1%を下限とした。一方では鋼の焼戻し軟化挙動にも影響し、特に低合金鋼においてはSi の影響は重要である。焼戻し軟化を防ぎ耐熱強度を高めるために好ましいSi 量は1.0%以上である。しかしながら、過度に添加すると A_1 点が上昇するので、Si の上限は3.0%に規定する。好ましくは、0.5~3.0%、さらに好ましくは、1.0~3.0%である。

[0039]

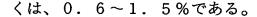
MnもSiと同様、脱酸剤として使用され、最低0.1%は必要であるが、過度に添加すると黒鉛の析出を害する。そのため上限を3.0%に規定した。

[0040]

Crは有効な窒化硬化元素であるが、黒鉛の析出を強力に阻害する元素なので、0.5%以下に規制する必要がある。よって、本発明においては、 $0\sim0.5$ %、好ましくは、 $0\sim0.3$ %とする。

[0041]

Ni は黒鉛の形成促進元素であり、またCu 添加鋼に生じる赤熱脆性を抑えるに有益な元素でもあるが、一方でFe中へのCの固溶限を上げるため、焼鈍状態での加工性を阻害する元素である。よって、0. 05~3. 0%とした。好まし



[0042]

A 1 は C r と同様、窒化硬さを上昇させる元素であるが、本発明では C r を上げられない分、A 1 を添加することで窒化硬さを確保している。そして、その特徴とするところは、黒鉛形成元素であり、迅速な析出を起こさせるに有効な元素であるということから、最適量に調整する必要がある。ここで、A 1 も A 1 点を上昇させるため、本発明では 0 . 3 \sim 2 . 0 %の添加範囲に限定する。好ましくは、0 . 5 \sim 1 . 2 %である。

[0043]

MoはCrに比較して黒鉛化を阻害しない炭化物形成元素であり、さらには耐熱性を付与する元素である。炭化物は、例えばピストンリング製造工程での曲げ加工後に行なう熱成形処理においてマトリックスを拘束するため、寸法安定性を高める働きを持つが、多くの炭化物形成元素が黒鉛の析出を阻害することは上述の通りである。

[0044]

ただ、Moはその阻害の影響が少なく、一方で耐熱性の向上に大きく寄与し、熱処理時の寸法安定性に貢献する。特にピストンリングの製造工程では細線状態での熱処理工程が入るため、この特性の重要度が高く、合口形状のバラツキ抑制に有効となる。ただし、Moは高価な元素であるため、その工業上に利用できることを考慮して、0.3~20%に限定した。ここで、V、WであってもMoに同様の効果を持つことから、本発明ではMo、W、Vの合計で0.3~20%とすることができる。好ましくは、各元素の複合あるいは単独添加であっても、0.8~3.0%が望ましい。

[0045]

Cu & Cu - Alo の金属相を析出させ、微細な黒鉛組織を安定かつ迅速に形成するに有効であることから、Al と共に本発明にとって重要な元素である。よって、Al 量も兼ねた相互的な含有量調整を要するが、Cu & 過剰に添加すると焼きなまし時の硬さが高くなり、加工性を阻害する。本発明では $0.05 \sim 3.0$ %の組成範囲とし、好ましくは、 $0.2 \sim 3.0$ %とする。



さらに、潤滑性を向上させる技術として、内燃機関の場合では、従来、Sは有機化してエンジンオイル中に極圧添加剤として添加され、焼付きを防止する技術として知られている。その一方で、本発明者らは、鋼中にMnSといった硫化物(サルファイド)を存在させることにより、そのSが摩擦発熱により摩擦面にできた新生面にin situなサルファイド膜を形成し、これが潤滑性能を向上させることに効果があることを突きとめた。この手段によれば、材料内部に潤滑物質が散在しているので、必要な局所で潤滑性能を上げるために潤滑物質を多量に添加する必要もなく、極圧添加剤のようにオイル交換時に効能が消失しないため、半永久的に機能することが期待できる。

[0047]

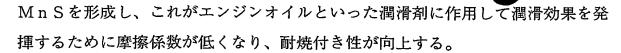
また、ピストンリングについてCr系炭化物を鋼中に増やす従来の手段は、言い換えると、シリンダライナーとの接触面積が少なく、単位面積あたりの摺動エネルギーが高いピストンリング側の耐摩耗性を大きくして、シリンダライナーとのバランスをとることが狙いである。このことにより耐焼付き性も上がるが、本質的には接触の不均一によって生じる状況をシリンダライナー側の摩耗を促進させることにより、接触面積を増大化させることで、局部の異常な面圧の上昇を回避することが狙いである。つまり、ピストンリング装着初期のなじみを良くする技術であり、凝着摩耗のような耐久性が必要とされる摩耗特性としての機能は少ない。

[0048]

しかも、過度な耐摩耗性向上はシリンダライナー側を攻撃する状況が発生し、 極度に進行するとかえってクリアランスの増加等を生じ、排気ガス量に関係のあ るブローバイ量を増加させてしまうが、Sの効果は、材料の摩耗を促進させずに 摩擦係数を下げることで耐焼付き性を向上させているので、エンジンの運転が進 んでもクリアランスの変化の少ない状況を持続させる効果が高い。

[0049]

よって、本発明の摺動部品用材料においては、Sを適量添加することにより耐 焼付き性を更に改善することができる。すなわち、Sは大部分Mnと結びついて



[0050]

ここで焼付きとは、摩擦発熱により摩擦面温度が上がり、材料間の原子の移動が熱振動にて起こるために固着する現象であり、摩擦面温度は摩擦エネルギー(=摩擦係数×面圧×滑り速度)の単調増加関数の関係となる。そのため、摩擦係数が減少すると昇温し難くなり、耐焼付き性が向上する。この効果を得るためにSの含有は有効であるが、過度に添加すると機械的性質が劣化し、例えばスチール製ピストンリングとしての鋼線への引抜き工程にて破断が懸念されるので、上限を0.3%とすることが好ましい。含有に望ましくは0.01~0.3%、さらに望ましくは0.03~0.3%である。

[0051]

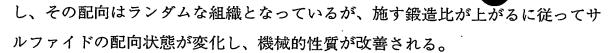
また、更に本発明者らは、Sを 0.3%にまで添加した材料とするには、機械的性質の面からその製造工程に施される鍛造比を大きくすることが望ましいことも見いだした。つまり、摺動部品としての機械的性質の向上に有効であり、特には鋼線を曲げ加工することで得られるスチール製ピストンリングにとって、その曲げ加工工程での破断・折損を抑制するに有効な手段でもある。

[0052]

なお、この場合の鍛造比とは、上記ピストンリング製造工程におけるインゴットを出発とするピストンリング製品までの減面率で定義される。つまり、その鋼の鍛・展伸されていく方向に垂直な断面、すなわち最終的なピストンリング製品における小口断面に比して、(鍛造前のインゴット断面積)/(曲げ加工後の製品断面積)である。但し、曲げ加工による鋼線からピストンリング製品への減面率は本発明の効果達成の上で無視できるものであり、(鍛造前のインゴット断面積)/(曲げ加工前(鍛・展伸後)の鋼線断面積)で評価してよい。これら鍛造比の数字が高いほど鍛造が進んでいることを示す。

[0053]

MnSといったサルファイドを含有する鋼は、その出発組織となる鋳造状態では、球状もしくは紡錘状のサルファイドが凝固セル組織の粒界三重点に多く存在



[0054]

この鍛造比を大きくしていくことで鋼線長さ方向へのサルファイドの配向性が高まり、つまり、ピストンリングに主に作用する周方向応力に沿った形でサルファイドが伸びるため、機械的性質の劣化がほとんどなくなる。この効果は、特に伸びたサルファイド、すなわち、アスペクト比(最大径/最小径)が3以上のサルファイドに関して顕著であり、言わば、特にアスペクト比が3以上のサルファイドの周方向に対する配向性が悪いと、機械的性質の劣化に繋がる。

[0055]

具体的には、ピストンリングの外周面と並行な組織面で観察されるサルファイド系介在物、特にはアスペクト比:3以上のサルファイド系介在物の分布状態を、それぞれのサルファイド系介在物の最大径上を通る直線同志のなす並行度(鋭角側の角度)にて30度以内の状態とすることで、特にピストンリング用線材として有効な摺動部品用材料とでき、例えばこの鍛造比を500以上とすることが達成の上で好ましい。

[0056]

図2に鍛造比1(鋳造まま)および500の鍛造を行なった鋼を無腐食で400倍の倍率で光学顕微鏡観察したミクロ組織のスケッチ図と、その時のサルファイド系介在物の並行度測定を行った模式図を示す。アスペクト比:3以上の任意のサルファイド系介在物を2つ選定し、それら各々の最大径を通る直線(A,B線)同志がなす鋭角の角度を測り、これを観察視野内ですべて測定する。この測定を少なくとも10視野にわたり測定し、その角度の最大値を並行度と定義している。視野内に交点が無い場合(例えば図2-鍛造比500)は、A線に平行な、A,線を補助線として測定してもよい。なお、サルファイド系介在物を1個とみなす定義は、400倍の光学顕微鏡観察で繋がっていると見なされるものを1個とし、その最大径を通る直線を測定線として用いる。

[0057]

図2において、鍛造比が1のものは30度を超える関係のサルファイド系介在

物が存在しているが、鍛造比500のものはすべて30度以下になっていることがわかる。詳細には30度という数字は、破壊力学的に設計した数字である。図3はG.R. Irwin (Analysis of Stresses and Strains Near the End of a Crack Transversing a Plate, Trans. ASME, Ser. E, J. Appl. Mech., Vol. 24, No.3 (1957), pp. 361-364参照)が解析的に算出した、応力方向とき裂進展方向に角度が発生した時、応力拡大係数の変化がどう現れるかを示した図であり、数式としては以下のように表わされる。

[0058]

【数4】

$$K_I = (1 - \cos^2 \beta) \cdot \sigma \sqrt{\pi a}$$

[0059]

ここで、 K_I はき裂の進展の駆動力となる応力拡大係数、 β は応力方向とき裂方向とのなす角度、 σ は応力、 π は円周率、 α はき裂長さである。き裂は応力と直角方向に存在する($\beta=90^\circ$)と進展しやすく、応力方向に沿ってき裂が存在する($\beta=0^\circ$)と、き裂が進まなくなり、き裂が進みやすくなる(つまり、応力拡大係数が急に上昇する)のが30度超に相当する。介在物は力学的結合に乏しいためき裂と見なすことができることを考えると、介在物分布の配向性のバラツキは30度以下で制御することが重要であることがわかる。そして、伸びた介在物についてその配向性を揃えることが重要であることがわかる。

[0060]

Sは鋼の機械的性質を劣化させる代表的元素なので、この強度的対策を行なうことがスチール製ピストンリングとして成立させるに好ましい。例えば1%もの S添加を可能としている特開平07-258792号は鍛造比を十分に稼げないようなシリンダライナーも対象とし、基本的には鋳鋼を対象としたものである。 現実に、ピストンリングのスチール化をコスト的に成立させているのは引抜き、 圧延、曲げ等の塑性加工技術である。つまり、この工程を用いて1%ものSを含む鋼をピストンリング用線材に仕上げようとすれば、その塑性加工に必要とされ



る材料強度に不足することから、引抜き工程での破断が起きかねず、確実にスチール製ピストンリングとしての完成にたどり着き難いのである。

[0061]

以上のように、本発明においては、その耐焼付き性の更なる向上の上で、0.3%以下のSを含有した摺動部品用材料とすることが好ましく、特にはこの鍛造比が極めて高い摺動部品用材料として成立するピストンリング用線材にこそ有効な手段となる。

[0062]

そして、上記Sの効果をさらに高めるには、CaをSと共に添加することが有効である。CaはMnS中に内在するため、焼付き表面へ流出しやすい。しかも、強力な還元作用があるため、焼付き表面のオキサイド形成を防止し、サルファイド形成を容易にすることから、潤滑性を向上させる。しかしCaは過度に添加すると熱間加工性を害するので0.01%以下が好ましい。上記の効果を得るに好ましくは0.0001%以上、さらに好ましくは0.0005%以上である。

[0063]

なお、SおよびCaの添加は耐焼付き性の他に、切削性や研削性の向上にも効果がある。特にMnSの分散や黒鉛の析出は鋼の切削性を向上させるため、研削では形成が困難な、曲率半径の小さなコーナー部の形成が切削で容易にできることから、特に油掻き機能の向上したピストンリングの製作が容易となる。

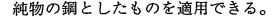
[0064]

その他、以下の元素は下記の範囲内であれば本発明鋼に含まれてもよく、好ましい範囲である。

 $P \le 0.1\%$ 、 $Mg \le 0.01\%$ 、 $B \le 0.01\%$ 、 $Zr \le 0.1\%$ また、本発明の摺動部品用材料およびピストンリング用線材は、耐食性を高める効果の上でCoo の含有も可能である。この場合、好ましくは0.5%以上であるが、一方、高価な元素であることから、10%以下とすることが望ましい。

[0065]

この本発明の摺動部品用材料およびピストンリング用線材を構成する鋼は、例 えば以上に述べた各元素種の含有量を満たした上で、残部Feおよび不可避的不



[0066]

加えて、本発明の好ましい条件として、組織面中に占める非金属介在物の面積率を2.0%以下とすることで、鋼線材へと加工する引抜き工程での破断防止と、その線材をコイル状に成形する際の折損の発生防止に有効である。特に細線材の作製・加工を伴なうピストンリングの製造に有効であり、稼働率の高い製造が可能な範囲として望ましい。

[0067]

窒化処理は、本発明に加算する効果として、更なる耐焼付き性と耐摩耗性に有効であるが、本発明の場合、表面処理の有無にかかわらず優れた耐焼付き性が達成されており、PVDやCrメッキ等の他の表面処理を組み合わせてもよい。これらの表面処理は、ピストンリングを例に取れば、主な摺動面であるピストンリング/シリンダライナー間の接触面に対し施されるので、従来の技術の場合、シリンダとの摩擦による凝着摩耗を防止できない。しかし、本発明の材料によるピストンリングであれば表面処理を施さずとも十分な耐焼付き性が発揮されるので、特にピストンリングに有効な材料となる。

[0068]

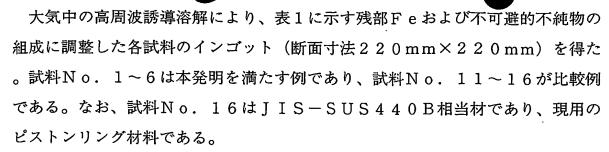
また、本発明の材料では黒鉛相が存在するため、例えばCuCl2溶液に浸すこと等で黒鉛分子層間に別分子やイオンを挿入させる、いわゆるインターカレーション処理を行なうことができ、摺動特性を更に向上させることができる。更には、インターカレーション処理後の黒鉛はポリマー重合触媒ともなるため、ポリマーコート(高分子被覆処理)による潤滑性処理を行なうことや、あらかじめインターカレーション処理のみを行ない、潤滑油を重合させやすい状態にすることで、摺動時に重合反応を起こして自己潤滑状態を維持する摺動部品とすることができる。

[0069]

【実施例】

以下、実施例により本発明の効果を説明する。

(実施例1)

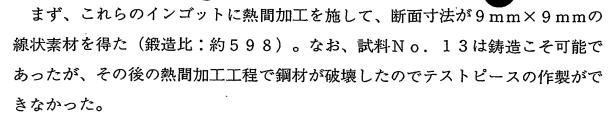


[0070]

【表1】

哲		İ			7	化学組成	(mass%)				
No.	ပ	Si	Mn	Ċ	ΙΨ	S	Mo+W+V	င်ဒ	ž	J	Fe
-	0.42	1.85	2.83	0.25	0.31	0.29	0.5	0.0002	2.96	0.1	Bal.
2	99.0	0.93	1.21	0.45	0.78	0.13	6.1	0.0010	0.2	2.8	Bal.
က	0.79	1.52	1.98	0.31	1.48	90.0	12.3	0.0030	0.3	1.1	Bal.
4	0.98	2.32	1.03	0.21	1.03	0.12	18.0	0.0060	0.5	1.3	Bal.
ည	1.42	2.78	1.01	0.01	1.91	0.03	7.9	0.0098	2.1	8.0	Bal.
9	0.88	1.55	1.05	0.03	1.03	<0.01	1.05	<0.0001	8.0	8.0	Bal.
1 1	0.55	1.49	0.71	0.21	<0.01	<0.01	3.0	0.0003	<0.05	<0.05	Bal.
1 2	1.00	0.25	0.31	1.48	1.53	<0.01	5.2	<0.0001	<0.05	<0.05	Bal.
13	0.55	1.51	0.72	1.01	<0.01	0.35	14.7	0.0002	<0.05	8.0	Bal.
1.4	0.78	1.23	0.46	0.03	1.34	90.0	6.3	0.0050	2.53	<0.05	Bal.
1 5	0.55	1.35	0.55	09.0	<0.01	0.31	1.8	<0.0001	1.44	<0.05	Bal.
16	0.80	0.31	0.40	17.5	<0.01	<0.01	1.0	<0.0001	<0.05	<0.05	Bal.

[0071]



[0072]

続いて、焼きなまし処理後に所定の焼入れ、焼戻し処理を行なって、硬さを45HRC前後に調整した。そして、その焼入れ、焼戻し後の線状素材の組織面を観察して、黒鉛の分布状況(平均粒径、組織に占める面積率)を調べた。分布状況は、400倍の光学顕微鏡にて観察した10視野の画像を、画像解析にかけることで確認した。本発明鋼No.1~6の黒鉛の分布状況は、その平均粒径は1~20μm程度であり、面積率は0.03~6%以内の品位であった。

[0073]

図1は、試料No.3およびNo.14の黒鉛の分布状況を示す顕微鏡写真である。試料No.3のマトリックス組織には微細な黒鉛が析出しているが、試料No.14の黒鉛は粗大である。これは適量のCuを含む場合、黒鉛析出に先行して微細なCu相が析出し、それを核にして黒鉛が析出するため、微細な黒鉛分布となるが、Cuが不足するとこのメカニズムが働かないため、黒鉛が粗大に析出するものである。その他の試料も含め、黒鉛の分布状況を表2に示す。試料No.11,12,15,16の組織には黒鉛が観察されなかった。

[0074]

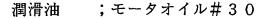
そして、これらの試料に $H_2: N_2=1:1$ で530 $\mathbb{C}\times 5$ 時間の条件によるイオン窒化処理を行ない、耐焼付き性および耐摩耗性の評価試料とした。耐焼付き性の評価に係る試験方法は、図4に示す超高圧摩擦摩耗試験機を用いて以下の条件で行ない、荷重が急激に立ち上がった時点を焼付き開始として、そのスカッフ荷重で評価した。

摺動面形状;5mm×5mmの正方形

摩擦速度 : 2 m/s

摩擦面圧力;初期圧1.5MPa,

1分毎に0.5MPaずつ上昇



初期圧時にのみ10cc/min滴下し、その後は供給を停止

相手材 ; FC250 (JISねずみ鋳鉄)

[0075]

耐摩耗性は往復動摩耗試験により評価した。これは別途作成した直径8mm、 長さ20mmの試験片を直径20mmの相手材(FC250)と往復運動により 擦り合わせることで、その時の摩耗幅を測定するものであり、試験方法の模式図 を図5に、その他試験条件を以下に示す。

押し付け荷重

; 500N

1回あたりの摺動距離; 130mm

最大摺動速度 ; 0.5 m/s

潤滑油

;モータオイル#30 (滴下)

以上、スカッフ荷重および摩耗幅の測定結果を、窒化硬さと共に、表2に示す

[0076]

【表2】

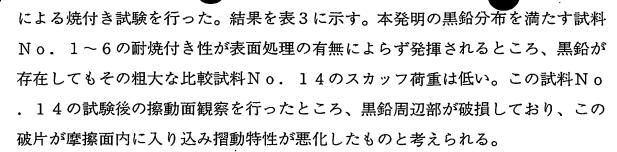
									,		,	
并	—— 富 丸	本発明	"	"	"	"	"	比較例	"	"	"	"
摩耗幅	(mm)	0.55	0.65	0.50	0.55	0.51	0.51	1.53	0.71	0.64	1.62	0.53
スカッフ荷重	(MPa)	12.5	11.5	10.5	13.5	10.5	12.6	6.5	7.0	6.0	7.0	7.5
窒化硬さ	(H N)	853	068	086	910	056	\$68	445	773	723	563	1032
状況	面積率(%)	0.04	2.1	1.2	1.3	3.2	2.1	0	0	4.3	0	0
黒鉛分布状況	平均粒径(μm)	1.2	1.3	2.0	2.3	18.0	0.9	観察されず	観察されず	23.0	観察されず	観察されず
武科	No.		2	3	4	5	9	1 1	1.2	14	1.5	1 6

[0077]

表2より、本発明を満たす試料No. $1\sim6$ は、いずれも優れた耐焼付き性と耐摩耗性を示す。一方、本発明の黒鉛分布を満たさない比較試料は、全て耐焼付き性に劣っている。なお、試料No. 11、15の耐摩耗性が不足しているのは、窒化硬化能を有する元素であるCr, Al のいずれの含有量もが低く、窒化硬さが低いためである。

[0078]

また、実施例1で作製した試料につき、窒化処理を行なわない状態での同条件



[0079]

【表3】

試料	黒鉛分布	スカッフ荷重		
No.	平均粒径(μm)	面積率(%)	(MPa)	備考
1	1.2	0.04	11.5	本発明
2	1.3	2.1	10.5	"
3	2.0	1.2	11.0	"
4	2.3	1.3	13.0	"
5	18.0	3.2	12.0	"
6	6.0	2.1	11.5	"
1 1	観察されず	0	6.5	比較例
1 4	23.0	4.3	6.0	n

[0080]

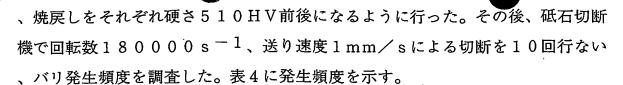
(実施例2)

表1の組成における試料No.1と試料No.15を熱間圧延により直径5.5mmのコイルとした後、引抜き一冷間圧延により断面寸法1.5mm×3.1mmの平線形状に仕上げた。試料No.1は問題無く加工できたが、試料No.15は冷間加工性が悪く、引抜き工程で破断した。両者の組織面中に占める非金属介在物の面積率を引抜き前のビレットままの状態で、次に行なう引抜き・圧延方向と直角な組織面にて画像解析したところ、試料No.1は1.86%、試料No.15は2.23%であり、破断の原因はそのS含有量の高さに加え、非金属介在物が2.0%を超える面積率になったことにある。

[0081]

(実施例3)

表 1 における試料 No. 1~6, 11, 12 を実施例 2 に示す工程で断面寸法 1. 5 mm×3. 1 mmの平線形状に仕上げ、焼入れを1000℃で30 min



[0082]

【表4】

試料No.	パリ発生頻度	備考
1	0	本発明
2	0	"
3	0	"
4	0	"
5	0	"
6	7	"
1 1	8	比較例
1 2	10	n

[0083]

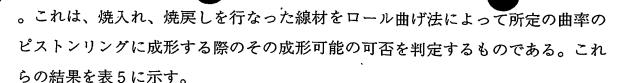
試料No.11, 12にはバリの発生が認められるが、適量のS添加をしている試料 $No.1\sim5$ はバリの発生が見られず、本発明のS添加がバリ低減に効果が大きいことがわかる。これにより、特にピストンリングの製造における製造性も向上する。

[0084]

(実施例4)

[0085]

そして、これら硬さ調整後の線材にスパン30mmの三点曲げ試験を行ない、 変位10mmまで曲げて破断しなかったものを○、破断したものを×で評価した



[0086]

【表5】

試料No.	鍛造比	並行度(°)	破断の有無
1 - 1	1	84.5	×
1 - 2	10	45.2	×
1 - 3	500	27.8	0
1 - 4	- 2000	11.5	0
1 - 5	10000	3.5	0

[0087]

鍛造比が高く、サルファイド系介在物の並行度が30度以下のものは機械的性質に優れ、線材からリング形状への曲げ加工時に懸念される破断の抑制に効果的である。そして、これら曲げ加工性に優れた線材を曲げ加工してピストンリング形状とした時の、その外周面に並行な組織面に観察される上記サルファイド系介在物の並行度やアスペクト比は、線材時より実質変化がなかった。

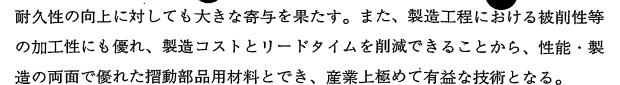
[0088]

これら線材状態にて観察されるサルファイド系介在物の並行度は、曲げ加工後のピストンリング状態にも反映される。そして、このような断面積の小さなピストンリングがエンジンに搭載された場合に懸念される疲労破壊の不足についても、並行度が30度以下といったサルファイド系介在物の形態は機械的性質の向上に効果的であり、特にピストンリング用線材に好ましい手段である。

[0089]

【発明の効果】

本発明によれば、自己潤滑性の付与により表面処理なしでも耐焼付き性に優れることから、各種の摺動部品に適用が可能である。そして、そのサルファイド系介在物の形態調整も合わせて行なうことで、特にピストンリングとして有効であり、シリンダライナー、ピストンへの攻撃性も低減され、内燃機関の環境性能や



【図面の簡単な説明】

【図1】

組織面に観察される黒鉛の分布状況を示すミクロ組織写真であり、本発明の一 例を示す図である。

【図2】

サルファイド系介在物の並行度を説明するミクロ組織写真のスケッチ図および その模式図である。

【図3】

応力拡大係数に及ぼす、応力方向とき裂進展方向とのなす角度の影響を説明する図である。

【図4】

超高圧摩擦摩耗試験方法を説明する模式図である。

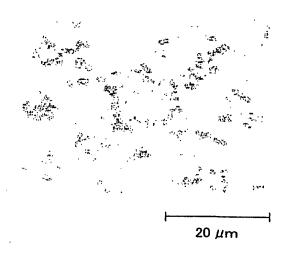
【図5】

往復動摩耗試験方法を説明する模式図である。

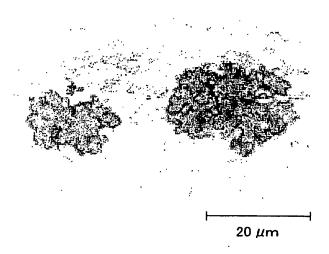


図面

【図1】

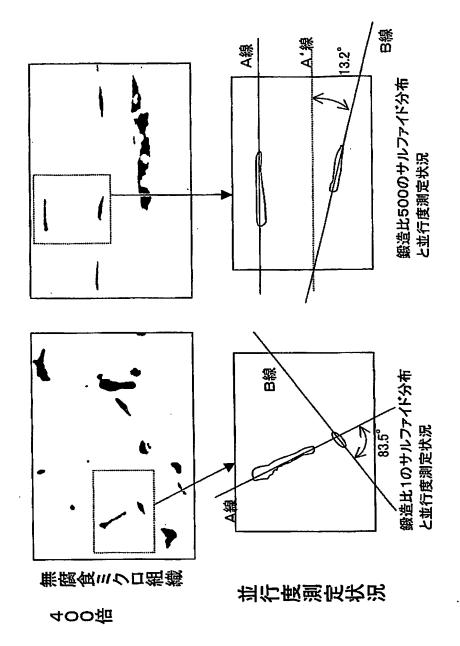


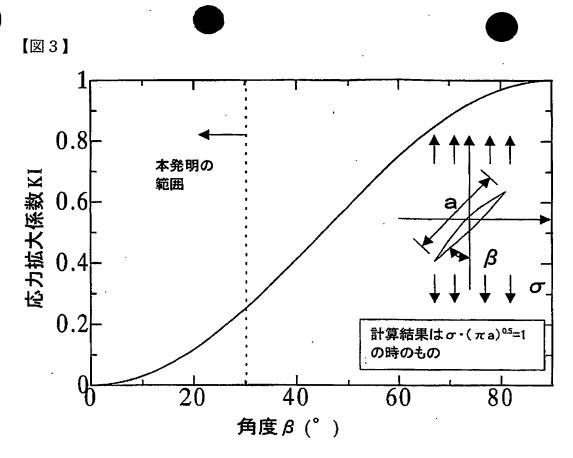
試料No.3(本発明例)



試料No.14(比較例)

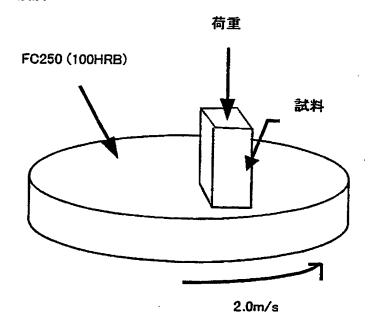
【図2】



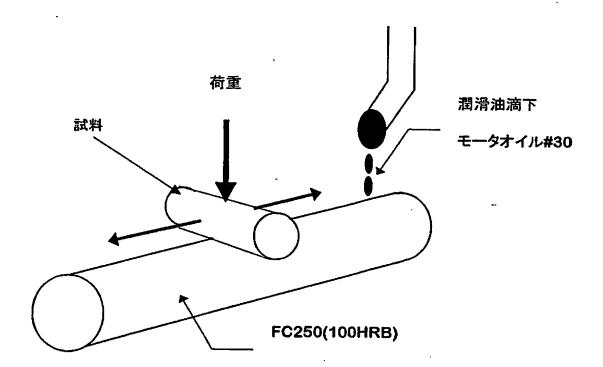


【図4】

モータオイル 30# 中に浸漬



【図5】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 耐焼付き性を向上し、窒化処理を併用することで優れた耐摩耗性をも 具備した摺動部品用材料、そしてピストンリング用線材を提供する。

【解決手段】 質量%で、 $C:0.4\sim1.5\%$ 未満、 $Si:0.1\sim3.0\%$ 、 $Mn:0.1\sim3.0\%$ 、 $Cr:0\sim0.5\%$ 、 $Ni:0.05\sim3.0\%$ 、 $A1:0.3\sim2.0\%$ 、 $(Mo+W+V):0.3\sim20\%$ 、 $Cu:0.05\sim3.0\%$ を含む鋼からなり、組織面に観察される黒鉛の平均粒径が 20μ m以下の摺動部品用材料、そしてピストンリング用線材である。好ましくは、組織面に観察される黒鉛の占める面積率が0.03%以上かつ、平均粒径が 20μ m以下である。S:0.3%以下、Ca:0.01%以下を含んでもよく、窒化処理を行なって使用することが好ましい。

【選択図】 図1



認定・付加情報

特許出願の番号特願2002-191722受付番号50200958868

書類名 特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成14年 7月 2日

<認定情報・付加情報>

· 【提出日】 平成14年 7月 1日

出願人履歴情報

識別番号

[000005083]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

氏 名 日立金属株式会社

2. 変更年月日

1999年 8月16日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目2番1号

氏 名

日立金属株式会社